

EPOXY-MODIFIED BLOCK POLYMER AND COMPOSITION THEREOF

Patent number: JP6220124
Publication date: 1994-08-09
Inventor: OTSUKA YOSHIHIRO; others: 01
Applicant: DAICEL CHEM IND LTD
Classification:
- **International:** C08F8/08; C08F297/04; C08G59/34; C08L63/08
- **European:**
Application number: JP19930009847 19930125
Priority number(s):

BEST AVAILABLE COPY**Report a data error here****Abstract of JP6220124**

PURPOSE: To provide the subject composition excellent in impact resistance, molding processability, surface characteristics and compatibility, useful for automotive parts etc., comprising a specific epoxy-modified block copolymer and a thermoplastic resin, etc., at specified proportion.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) 99-1wt.% of an epoxy-modified block polymer prepared by 2-90% epoxidizing the butadiene fraction of a straight chain or branched block polymer 20000-800000 in weight-average molecular weight in terms of PS with block structure A-(B-A)_n or (A-B)_m (n is ≥ 1 ; m is ≥ 2) made up of (A) polybutadiene block segments ≤ 20 wt.% in 1,2-vinyl bond content and (B) polybutadiene or aromatic vinyl compound-butadiene copolymer, block segments 30-95wt.% in the 1,2-vinyl bond content of the butadiene fraction and (B) 1-99wt.% of a thermoplastic resin such as polyolefin resin and/or a rubbery polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220124

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/08	MGD	7308-4 J		
297/04	MRE	7308-4 J		
C 0 8 G 59/34	NHV	8416-4 J		
C 0 8 L 63/08	N J M	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-9847

(22)出願日 平成5年(1993)1月25日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 大塚 喜弘

広島県大竹市玖波4-13-5

(72)発明者 長川 伊知郎

広島県大竹市玖波6-8-5

(54)【発明の名称】 エポキシ変性ブロック重合体およびその組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 耐衝撃性および成形加工性に優れ、成形品の表面上に浮き出てこないようなゴム状重合体の改質剤、改質助剤、接着剤、シーラントを開発する。

【構成】 1, 2-ビニル結合含有量が20%以下であるポリブタジエンブロックセグメント、(B) ポリブタジエンあるいはビニル芳香族化合物-ブタジエン共重合体であって、ブタジエン部分の1, 2-ビニル結合含量が30-95%であるブロックセグメントからなり、かつブロック構造がA-(B-A)_nまたは (A-B)_m (ただし、nは1以上、mは2以上) で表されるポリスチレン換算重量平均分子量が2万~80万のブロック重合体のブタジエン部分を2~90%エポキシ化されたエポキシ変性ブロック重合体、およびそれを含む熱可塑性樹脂。

【効果】 本ブロック重合体は、ポリアミド、ポリエステルなどとの相溶性に極めて優れており、様々な要求性能に幅広く対応しうる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)(A) 1, 2-ビニル結合含有量が20%以下であるポリブタジエンブロックセグメント、(B) ポリブタジエンあるいはビニル芳香族化合物-ブタジエン共重合体であって、ブタジエン部分の1, 2-ビニル結合含有量が30-95%であるブロックセグメントからなり、かつブロック構造がA-(B-A)_nまたは(A-B)_m (ただし、nは1以上、mは2以上) で表される直鎖状あるいは分岐状のポリスチレン換算重量平均分子量が2万~80万のブロック重合体のブタジエン部分を2~90%エポキシ化されたことを特徴とするエポキシ変性ブロック重合体。

(2)(イ) 請求項1記載のエポキシ変性ブロック共重合体99~1重量%、ならびに(ロ) 熱可塑性樹脂および/またはゴム質重量体1~99重量%を含有する熱可塑性重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エポキシ変性ブロック重合体およびその組成物に関し、さらに詳しくは各種ゴム状または樹脂状重合体の改質剤または改質助剤、接着剤、シーラント等として好適な新規なエポキシ変性ブロック共重合体および該重合体を用いた、耐衝撃性、成形加工性および成形品表面性に優れた組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリブタジエン系化合物の代表的なものとして、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレンのようなジエン系ホモポリマーの他にこれらに部分的にビニル系化合物が含まれるポリマーが知られている。かかるポリブタジエン系化合物は、その加工品がゴム状弾性物質として広く利用されているが、多くの熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂に添加され、衝撃強度の向上、可撓性の付与、成形収縮や成形クラックの防止、接着性能の向上、耐水性の向上等、種々の目的を持って、他のポリマーの改質としても利用されている。

【0003】1, 2-ビニル構造の少ないポリブタジエンセグメントと1, 2-ビニル構造の多いポリブタジエンセグメントからなるステレオブロック重合体は、室温で優れたエラストマー弾性を示す熱可塑性エラストマーであることが知られている。しかしながら、ポリブタジエン系化合物は、無極性であるため、極性ゴムや極性樹脂に対する相溶性が低く、改質剤としての性能に劣る欠点がある(特開昭55-144039号公報、特開昭56-16537号公報)。

【0004】さらに、従来、ポリプロピレン、AS樹脂、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂は、優れた機械的強度、電気的特性、耐薬品性、成形加工性および成形品表面性に優れるために、自動車分野、電気電子分野等に幅広く使用されている。これらの樹脂はノッチを付けた後の耐衝撃性に劣るために、改質

剤としてゴム質重合体や可塑化剤などを配合する方法が採られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ゴム質重合体を用いた場合、耐衝撃性は改良されるが、成形加工性に劣る欠点があり、また可塑剤を用いた場合には、成形品の表面上に可塑化剤が浮き出てくるために表面性が低下するという欠点がある。

【0006】最近、種々の樹脂またはゴム状重合体の改質剤、改質助剤、接着剤、シーラント等においての高性能化が要求されている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 1, 2-ビニル結合含有量が20%以下であるポリブタジエンブロックセグメント(以下「ブロックA」という)、(B) ポリブタジエンあるいはビニル芳香族化合物-ブタジエン共重合体であって、ブタジエン部分の1, 2-ビニル結合含有量が30~95%であるブロックセグメントからなり、かつブロック構造がA-(B-A)_nまたは(A-B)_m (ただし、nは1以上、mは2以上) で表される直鎖状あるいは分岐状のポリスチレン換算重量平均分子量が2万~80万のブロック重合体のブタジエン部分を2~90%エポキシ化されたことを特徴とするエポキシ変性ブロック重合体(以下「エポキシ変性ブロック重合体」という)を提供するものである。

【0008】また、本発明は、(イ) 前記エポキシ変性ブロック重合体99~1重量%、ならびに(ロ) 熱可塑性樹脂および/またはゴム質重量体1~99重量%を含有する熱可塑性組成物(I)」ということがある)を提供するものである。

【0009】本発明に使用されるエポキシ変性ジエン系重合体は、1, 2-ビニル結合含有量が20%以下であるポリブタジエンブロックセグメント(A) と、ポリブタジエンあるいはビニル芳香族化合物-ブタジエン共重合体であって、ブタジエン部分の1, 2-ビニル結合含有量が30~95%であるブロックセグメント(B) からなり、かつブロック構造がA-(B-A)_nまたは(A-B)_m (ただし、nは1以上、mは2以上) で表される直鎖状あるいは分岐状のブロック重合体のブタジエン部分を過酸類、ハイドロパーオキシド類などにより2~90%エポキシ化することによって得られるものである。

【0010】前記ブロックA中の1, 2-ビニル構造が20%を超えた場合には、得られるエポキシ変性ブロック重合体の力学的性質が劣るために好ましくない。

【0011】ここで、ブロックBに使用されるビニル芳香族化合物としては、スチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、N, N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-*p*

ーアミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、特に、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。このビニル芳香族化合物の使用量は、ブロックBを構成する単量体の35重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下であり、35重量%を超えるとブロックBのガラス転移温度が上昇し、得られるエポキシ変性ブロック重合体の力学的性質が劣るために好ましくない。

【0012】また、ブロックBのブタジエン部分の1, 2-ビニル構造は、通常、30~95%、好ましくは35~95%、さらに好ましくは40~90%であり、30%未満あるいは95%を超えると、エポキシ化後、得られるエポキシ変性ブロック重合体の力学的性質が劣るために好ましくない。

【0013】なお、前記ブロックAおよびブロックBの比率は、ブロックAが10~90重量%、好ましくは15~85重量%、ブロックBが90~10重量%、好ましくは85~15重量%である。ブロックAが10重量%未満、ブロックBが90重量%を超えた場合には、結晶性のブロックセグメントが不足し、エポキシ変性ブロック重合体の力学的性質が劣るために好ましくない。また、ブロックAが90重量%を超え、ブロックBが10重量%未満の場合には、エポキシ変性ブロック重合体の硬度が上昇し、熱可塑性エラストマーとして不適当になるので好ましくない。

【0014】また、ブロックAおよびブロックBの重量平均分子量は通常、5000以上、好ましくは、10000以上、さらに好ましくは15000以上であることが望ましく、5000未満ではエポキシ変性ブロック重合体の力学的性質が劣るために好ましくない。ブロック重合体全体のポリスチレン換算重量平均分子量は、20,000~600,000、好ましくは40,000~550,000、さらに好ましくは70,000~500,000であり、20,000未満では力学的性質が不足し、一方200,000を超えるとエポキシ化反応が困難となるので、好ましくない。

【0015】本発明における水添ブロック重合体は、ブロックAおよびブロックBのブタジエン部分の二重結合の少なくとも90%、好ましくは95~100%が水添されて飽和されていることが必要であり、90%未満では耐熱性、耐候性、耐オゾン性に劣るものとなる。

【0016】本発明におけるエポキシ変性ブロック重合体は、ブロックA、ブロックBを有機溶媒中でリビングアニオン重合し、ブロック重合体を得たのち、さらにこのブロック重合体をエポキシ化することによって得られる。前記有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレンなどの炭化水素溶媒が用いられる。

【0017】重合開始剤である有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物が好ましい。この有機リ

チウム化合物としては、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物が用いられる。これらの具体例としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルリチウム、イソプレニルジリチウムなどが挙げられ、単量体100重量部当たり0.20~0.2重量部の量で用いられる。

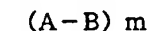
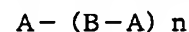
【0018】また、この際、ミクロ構造、すなわち共役ジエン部分のビニル結合含量の調節剤としてルイス塩基、例えばエーテル、アミンなど、具体的にはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、プロピルエーテル、ブチルエーテル、高級エーテル、またエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのポリエチレングリコールのエーテル誘導体、アミンとしてはテトラメチルエチレンジアミン、ピリジン、トリブチルアミンなどの第3級アミンなどが挙げられ、前記有機溶媒とともに用いられる。

【0019】さらに、重合反応は、通常、-30℃~150℃で実施される。

【0020】また、重合は、一定温度にコントロールして実施しても、また熱除去をしないで上昇温度下にて実施してもよい。

【0021】ブロック重合体にする方法は、いかなる方法でもよいが、一般に前記有機溶媒中で、前記アルカリ金属化合物などの重合開始剤を用いて、まずブロックAを重合し、続いてブロックBを重合する。

【0022】このようにして得られるブロック重合体は、カップリング剤を添加することにより下記一般式



《式中、*n*は1以上、好ましくは2~4の整数を、また*m*は2以上、好ましくは2~4の整数を示す》で表されるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

【0023】この際のカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジブロムエタン、1,4-クロルメチルベンゼン、ビス(トリクロルシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

【0024】このブロック重合体中のビニル芳香族化合物結合含量は、各段階における重合時のモノマーの供給量で調節され、共役ジエンのビニル結合含量は、前記ミ

クロ調整剤の成分を变量することにより調節される。さらに、重量数平均分子量は、重合開始剤、例えばn-ブチルリチウムの添加量で調節される。

【0025】本発明で使用されるブロック重合体の製造方法について、さらに具体的に説明すると、まずブロック重合体を得るには、例えばsec-ブチルリチウムなどの有機リチウム化合物を開始剤として真空下あるいは高純度窒素気流下、第1段目にベンゼンあるいはシクロヘキサンなどの有機溶媒を重合溶媒として1, 3-ブタジエンを重合することにより、ブロックAとなる低分子ポリブタジエンブロックを重合し、続いてテトラヒドロフランあるいはジエチルエーテルなどのマイクロ調整剤および第2段目の1, 3-ブタジエンを添加し、重合完結後、ジメチルジクロロシランなどのカップリング剤を計算量添加し、A-Bブロック重合体をカップリングすることにより、A-B-Aからなるトリブロック重合体を得られる。

【0026】また、多官能性のカップリング剤を使用することにより、複数のA-Bブロックを枝状に持つ分岐状マルチブロック重合体を得られる。

【0027】ここで、第1段目終了時に適当量の重合液をサンプルし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定することにより、ブロックAの分子量が求められる。同様に、第2段目の終了時のサンプルのGPC測定により得られる分子量値から、第1段目の分子量を差し引くことにより、第2段目の分子量が求められる。従って、A-B-Aトリブロック重合体の場合のブロックBの分子量は、GPC測定から求められた第2段目の分子量の2倍となる。

【0028】以上のようにして重合されたブロック重合体をエポキシ化することにより、本発明で使用されるエポキシ変性ブロック共重合体を得られる。

【0029】本発明におけるエポキシ変性ブロック重合体は、前記のブロック重合体を過酸類、ハイドロパーオキサイド類などのエポキシ化剤と反応させ得られる。

【0030】過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸などがある。このうち、過酢酸は工業的に大量に製造されており、安価に入手でき、安定度も高いので好ましいエポキシ化剤である。

【0031】ハイドロパーオキサイド類としては過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキサイド、クメンパーオキサイド等がある。

【0032】エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。

【0033】例えば、過酸の場合、炭酸ソーダ等のアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。また、ハイドロパーオキサイド類の場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキサイドと併用して触媒効果

を得ることができる。

【0034】エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行う。用いるエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域は定まる。好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば0~70℃が好ましい。0℃以下では反応が遅く、70℃では過酢酸の分解がおきる。

【0035】又、ハイドロパーオキサイドの1例であるターシャリブチルハイドロパーオキサイド/モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同じ理由で20℃~150℃が好ましい。

【0036】溶媒は、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用することができる。過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル類、エステル類などを用いることができる。

【0037】不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかなどの目的に応じて変化させることができる。エポキシ基が多い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい。ただし、経済性、および副反応の問題から2倍モルを越えることは通常不利であり、過酢酸の場合1~1.5倍モルが好ましい。

【0038】目的の重合体は濃縮などの化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができるが、濃縮前に反応粗液を水洗または中和水洗を行うのが好ましい。

【0039】エポキシ変性ブロック重合体の単離は、例えば重合体溶液にアセトンまたはアルコールなどを加えて沈殿させる方法、重合体溶液を熱湯中に攪拌下、投入し溶媒を蒸留除去する方法などで行うことができる。

【0040】また、中和あるいは水洗を行った反応粗液から低沸点成分を除去するには薄膜式蒸発器などを用いることができる。

【0041】このエポキシ変性ブロック重合体中のエポキシ基の量は通常、ブロック重合体を構成するジエン分子に対して、2~90%、好ましくは5~70%であり、2%未満では、相溶性が改善されず相分離が起こり、一方、90%を超えても、期待される効果、相溶性などに及ぼすより以上の効果は期待し難く、特にゲル化などの副反応を重合体の単離中に起しやすくなるので好ましくない。

【0042】次に、本発明の熱可塑性重合体組成物は、(イ)前記エポキシ変性ブロック重合体99~1重量%、ならびに(ロ)熱可塑性樹脂および/またはゴム質重合体1~99重量%を含有するものである。

【0043】本発明に使用される(ロ)成分中の熱可塑性樹脂は、加熱により熔融し、任意の形状に成形し得るものを総称する。この熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリオレフィン樹脂、ナイロン4, 6, ナイロン6, ナイロン6, 6などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレ

フタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステルエラストマーなどの結晶性熱可塑性重合体、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、MBS樹脂などのゴム変性重合体、アニオンスチレン共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイドなどの非晶性熱可塑性重合体、あるいは炭素数2~8の α -モノオレフィンを主たる繰返し構造単位とする重合単位に他の重合体がグラフト重合したグラフト重合体、例えばエチレン-プロピレン共重合体にアクリロニトリル-スチレン共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチレン-ブテン共重合体にアクリロニトリル-スチレン共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチレン-ブテン共重合体にブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチレン-ブテン共重合体にメチルメタクリレート共重合体がグラフト重合したグラフト重合体などが挙げられ、特にポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマーなどは、組成物の耐熱性を向上させる成分として好ましい。

【0044】これらの熱可塑性樹脂のなかでも、好ましくは結晶性熱可塑性重合体および炭素数2~8の α -モノオレフィンを主たる繰返し構造単位とする重合体に他の重合体がグラフト重合したグラフト重合体が挙げられる。

【0045】また、(ロ)成分を構成する他方の成分であるゴム質重合体とは、天然ゴムおよび合成ゴムを総称するものである。このゴム質重合体の具体例としては、スチレン-ブタジエンゴムおよびその水素添加物、イソブレンゴム、ニトリルゴムおよびその水素添加物、クロロブレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、アクリルゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、塩素化ポリエチレンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、スチレン-ブタジエンブロック重合体およびその水素添加物などが代表的なものとして挙げられる。これらのゴム質重合体のなかでも、好ましくはスチレン-ブタジエンゴムの水素添加物、ニトリルゴムの水素添加物、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、アクリルゴム、塩素化ポリエチレンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、スチレン-ブタジエンブロック重合体の水素添加物、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴムなどの、本質的に飽和あるいは不飽和度の小さいゴム、およびこれらに官能基を付与した変性ゴムであ

る。

【0046】本発明の熱可塑性重合体組成物は、前記(イ)エポキシ変性ブロック重合体と、(ロ)熱可塑性樹脂および/またはゴム質重合体とを主成分とするが、その配合割合は、(イ)成分99~1重量%、好ましくは95~5重量%、さらに好ましくは90~10重量%、(ロ)成分1~99重量%、好ましくは5~95重量%、さらに好ましくは10~90重量%である。

【0047】ここで、(イ)成分が99重量%を超えた場合には、物性の改良効果が不充分であり、一方1重量%未満ではエラストマーとしての種々の物性が劣るので好ましくない。また、(ロ)成分が1重量%未満では(ロ)成分の添加による物性の改善効果が認められず、一方99重量%を超えて使用すると熱可塑性エラストマーとしての特徴を失うことになるので好ましくない。

【0048】本発明に使用される(ロ)成分は、非常に幅広い範囲のものであるが、その理由は(イ)成分であるエポキシ変性ブロック重合体がゴム状の極めて柔軟な形態から、樹脂の硬い形態まで幅広く変化するためである。

【0049】従って、(ロ)成分として、熱可塑性樹脂を用いるか、ゴム質重合体を用いるか、あるいは両者を混合して用いるかは、主として(イ)成分の性状と得ようとする組成物の目的によるものである。

【0050】より具体的には、通常、(イ)成分中のブロックAが40重量%以下であれば、(イ)成分はゴム状の柔軟な性状を示すため、(ロ)成分として熱可塑性樹脂を配合し、バランスのとれた熱可塑性重合体組成物を得るように設計を行うことが望ましい。一方、(イ)成分中のブロックAが60重量%以上であれば、(イ)成分は比較的樹脂の性質を示すため、(ロ)成分としてゴム質重合体を配合し、熱可塑性エラストマーとしての設計を行うことが望ましい。(イ)成分中のブロックAの含量が40重量%を超え、60重量%未満であれば、

(ロ)成分として熱可塑性樹脂およびゴム質重合体を併用して総合的にバランスのとれた熱可塑性エラストマーとして設計することが望ましい。

【0051】以上の(イ)成分と(ロ)成分の組み合わせの内容については、(イ)成分の性状と(ロ)成分である使用される重合体の関係を一般化して述べたものであって、本発明の組成物は前記の内容に限定されるものではなく、目的に応じて(ロ)成分の内容を選択することができる。また、(ロ)成分で用いられる重合体は、複数の熱可塑性樹脂および/または複数のゴム質重合体を混合して使用してもよい。さらに、(ロ)成分として熱可塑性樹脂およびゴム質重合体を併用して用いる場合には、それぞれを任意の割合で目的とする最終組成物の性能に応じて使用することができる。さらに、本発明では、(イ)成分であるエポキシ変性ジエン系重合体の固有の性質、すなわち異種高分子間の相溶化剤として働く

という性質を生かして、組成物の設計を行うこともできる。一般に、ブロック重合体を相溶化剤として使用する場合には、その添加量は数重量%程度で充分であることが知られている。本発明の(イ)成分の最低使用量が1重量%であるのは、(イ)成分を相溶化剤として使用することを考慮しているためである。

【0052】すなわち、(イ)成分を相溶化剤として用いる場合には、(ロ)成分として熱可塑性樹脂およびゴム質重合体を併用する。ここで、(イ)成分が相溶化剤として効果的に作用するのは、特定の熱可塑性樹脂と特定のゴム質重合体の組み合わせからなるものが挙げられる。この場合、例えば熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などのポリオレフィン系樹脂、炭素数2~8の α -モノオレフィンを主たる構成物質とする重合体に他の重合体がグラフト重合したグラフト重合体などが挙げられる。また、この場合のゴム質重合体としては、エチレンプロピレングム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴムなどのモノオレフィン系共重合ゴム、塩素化ポリエチレングム、スチレン-ブタジエンゴムの水素添加物、ニトリルゴムの水素添加物、スチレン-ブタジエンブロック重合体の水素添加物などを挙げることができる。

【0053】前述の熱可塑性樹脂とゴム質重合体の組み合わせは、本発明の変性ブロック重合体の基本構造であるポリオレフィン構造と類似の構造を有する重合体からなる組み合わせである。しかしながら、本発明のエポキシ変性ブロック重合体は、エポキシ基を有することから、官能基間の化学反応を通じて、通常、ポリオレフィン構造を有する重合体とは、非相溶であった重合体との相溶化剤として働くものである。本発明のエポキシ変性ブロック重合体が、相溶化剤として効果的に働くポリオレフィン系樹脂と非相溶性の熱可塑性樹脂としては、ナイロン4, 6、ナイロン6, ナイロン6, 6などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマーなどが挙げられる。

【0054】また、ポリオレフィン系樹脂と非相溶性のゴム質重合体としては、アクリルゴム、エビクロルヒドリンゴム、 α , β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-不飽和ジエン共重合ゴム、ウレタンゴムなどを挙げることができる。

【0055】(イ)成分を相溶化剤として使用する場合でも、前記以外の熱可塑性樹脂および/またはゴム質重合体が配合されていてもよい。

【0056】本発明の熱可塑性重合体組成物は、前記(イ)成分と(ロ)成分とを単純に混練りすることによって優れた性能を発揮する熱可塑性エラストマーを得ることができるが、とくに(ロ)成分としてゴム質重合

を必須の成分とする場合、あるいは(イ)成分をゴム成分とし(ロ)成分として熱可塑性樹脂を配合する場合には、(イ)成分であるゴム成分および/または(ロ)成分であるゴム質重合体を架橋する成分の存在下に、構成される(イ)~(ロ)成分を剪断変形を与えながら混練り(加熱溶融混練り)することによって、さらに優れた性能の組成物(以下「組成物(I)」ということがあ

【0057】ここで、使用される架橋剤としては、通常のゴムの架橋に使用されるもの、例えば「架橋剤ハンドブック」(山下晋三、金子東助著、大成社刊)などに記載のものが使用できる。この好ましい架橋剤としては、イオウ、イオウ化合物、p-ベンゾキノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、4, 4'-ジチオビス-ジモルホリン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、テトラクロロベンゾキノン、アルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、臭素化アルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂などの樹脂加硫剤、アンモニウムベンゾエート、ビスマレイミド化合物、ジエポキシ化合物、ジカルボン酸化合物、ジオール化合物、ジアミン化合物、アミノ樹脂、有機金属塩、金属アルコキシド、有機金属化合物、有機過酸化物などが挙げられる。

【0058】これらの架橋剤は、単独であるいは混合して使用する事ができる。また、架橋剤の種類によっては、他の化合物と組み合わせて使用することによりさらに効率よく架橋が進行する場合がある。特に、イオウあるいはイオウ化合物を架橋剤として使用する場合には、イオウの架橋反応を促進する加硫促進剤、加硫促進剤、活性剤を併用することが望ましく、適切な組み合わせ、使用量などは、例えば前述の文献を活用して決定することができる。また、有機過酸化物を架橋剤として用いる場合には、架橋助剤を併用する方法が好ましい。

【0059】この架橋助剤としては、イオウ、ジベンタメチレンチウラムペンタスルフィド、メルカプトベンゾチアゾールなどのイオウ化合物、オキシムニトロソ化合物、エチレングリコールジメタクリレート、アリールメタクリレート、トリアリールシアヌレート、ジアリールフタレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルアジベート、無水マレイン酸、ビスマレイミド化合物、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼンなどの単量体類、液状ポリブタジエン、液状スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ1, 2-ブタジエンなどのポリマー類が挙げられる。使用する架橋剤は、(ロ)成分中のゴム質重合体の性状を充分に考慮して決定することが望ましい。

【0060】また、使用する架橋剤の量を充分に検討することにより解決可能であるが、ゴム質重合体の架橋度を充分に高くできないという限界がある。この根本的な解決方法としては、使用するゴム質重合体として、官能基、例えばカルボキシ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、

エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基またはスルホネート基などを含有するものを使用し、該官能基と反応する成分を架橋剤として使用する方法が挙げられる。この官能基を含有するゴム質重合体としては、例えば官能基を有する単量体を共重合する方法、あるいは既知のグラフト反応によってゴム質重合体に導入する方法などが挙げられる。この際、架橋剤として使用される成分は、ゴム質重合体中の官能基と置換反応を行う多官能性の物質であり、低分子物質あるいは高分子量物質であってもよい。具体的には、カルボキシ基を含有するゴム質重合体は、ジアミノ化合物、ビスオキサゾリン、ジエポキシ化合物、ジオール化合物などによって容易に架橋することができる。

【0061】また、無水マレイン酸を官能基として持つゴム質重合体は、ジアミノ化合物が架橋剤として有効である。さらに、ゴム質重合体が、不飽和結合部分を含む場合には、ジチオール化合物、ビスマレイミドが、架橋剤として使用できる。さらに、ゴム質重合体として、アクリルゴムあるいはアクリル酸エステルを主たる構成成分とするものを使用する場合には、ジアミノ化合物が有効である。

【0062】さらに、塩素化ポリエチレンなどの塩素化された重合体をゴム質重合体として使用する場合には、ジチオール化合物が架橋剤として効果的である。

【0063】なお、ゴム質重合体に付与される官能基は、(イ)成分に導入されるエポキシ基と同じものでもよい。この場合、架橋剤として使用される多官能性物質により、(イ)成分の架橋も起こり得る。

【0064】しかしながら、この場合、(イ)成分中のエポキシ基を減少させたり、エポキシ変性ブロック重合体のベースとなるブロック重合体を適量混合するなどの方法を用いることによって解決できる。

【0065】このようにして得られる重合体組成物(II)は、架橋されたゴム質重合体に、適量の(イ)成分がグラフトした構造を与える。このような構造物は、しばしば最も優れた力学的性質を示すものであり、本発明の組成物としては好ましいものの一つである。

【0066】これらの架橋剤の使用量は、目的とする最終組成物に要求される性能によって適宜定めることができる。適切な架橋系の選択および使用量は、前述の文献などを参考として決定することが望ましい。通常は、ゴム質重合体100重量部に対して架橋剤0.1~8重量部、加硫促進剤0.1~10重量部、加硫促進剤0.5~10重量部、活性剤0.5~10重量部、架橋剤0.1~10重量部の範囲で適宜使用される。

【0067】一方、(イ)成分をゴム成分(分散相)として使用し、架橋可能な成分として(イ)成分のみ、あるいはこれとゴム質重合体が併用される場合には、架橋剤としては有機過酸化物と架橋剤からなる系が好ましい。

【0068】この有機過酸化物としては、その1分間半減期温度が150℃以上であるものが好ましく、例えば2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルパーオキシヘキサン、n-ブチル-4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレレート、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシ-ジイソプロピルベンゼン、tert-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキシン-3などが好ましい例である。

【0069】また、使用する架橋剤は、ラジカル重合性の単量体、あるいはラジカル架橋性の重合体が好ましい。この架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ビスマレイミド、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、アルミニウムアクリレート、アルミニウムメタクリレート、亜鉛メタクリレート、亜鉛アクリレート、マグネシウムアクリレート、マグネシウムメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、ジアリルクロレンデート、液状ポリブタジエン、液状ポリ1,2-ブタジエンなどが好ましい例である。

【0070】有機過酸化物および架橋剤の使用量は、組成物中の(イ)成分あるいは(イ)成分と他のゴム質重合体の合計100重量部に対して有機過酸化物の酸素量が0.001~0.1モルになるように算出して添加することが好ましく、0.001モル未満では充分な架橋がかからないので好ましくなく、一方0.1モルを超えて使用してもより以上の架橋は期待できず、経済的でないうえ、他の好ましくない副反応、例えば重合体の分解などを起こしやすいので好ましくない。

【0071】また、使用する架橋剤の使用量は、架橋剤中の不飽和二重結合量が、添加した有機過酸化物中の活性酸素量の1/4~40倍当量になるように選択して使用することが望ましい。1/4倍当量未満では、架橋剤を添加したことによる架橋効率の向上という点からあまり期待できず、充分な架橋がかからないので好ましくなく、一方40倍当量を超えて使用してもより以上の架橋は期待できず、経済的でない。

【0072】以上の本発明の(イ)成分および(ロ)成分を含有する熱可塑性重合体組成物は、通常の混練り装置、例えばラバーミル、プラベンダーミキサー、パンバリミキサー、加圧ニーダー、二軸押し出し機などが使用できるが、密閉式あるいは開放式であっても、不活性ガスによって置換できるタイプが好ましい。

【0073】なお、混練り温度は、混合する成分がすべて熔融する温度であり、通常、140~300℃、好ましくは160~280℃の範囲であることが望ましい。

13

【0074】また、混練り時間は、構成成分の種類、量および混練り装置に依存するため一概に論じられないが、加圧ニーダー、パンバリーミキサーなどを混練り装置として使用する場合には、通常、約5～40分程度である。

【0075】さらに、混練りするにあたり、各成分を一括混練りしてもよく、また任意の成分を混練りしたのち、残りの成分を添加し混練りする多段分割混練り法をとることもできる。

【0076】本発明の熱可塑性重合体組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば老化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、シリカ、タルク、カーボンなどの無機物充填剤、可塑剤、オイルなどの軟化剤を配合して使用することができる。

【0077】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本発明はか＊

* かる実施例により限定されるものではない。

【0078】なお、実施例中において、部および％は、特に断らない限り重量基準である。

実施例 1～3 《エポキシ変性ブロック重合体の調整》

ジャケット付反応器にブロック重合体A 300 g、シクロヘキサン1500 gを仕込み、反応温度30℃に保って溶解させ、30%過酢酸の酢酸エチル溶液172 gを連続滴下させ反応させた。過酢酸の反応率が99%以上に達した段階で反応を完結させた。できあがったエポキシ変性ブロック重合体を得るためメタノールで再沈殿させ乾燥した。これをエポキシ変性重合体Iとし、エポキシ当量は465であった。

【0079】前述のブロック共重合体Aのかわりにブロック重合体Bを用いてエポキシ変性重合体II（エポキシ当量705）、ブロック共重合体Cを用いてエポキシ変性重合体III（エポキシ当量1050）を得た。

【0080】

ブロック 重合体	ブロックA中の 1,2-ビニル結合含量 (%)	ブロックB中の 1,2-ビニル結合含量 (%)	数平均分子量 A/B/A ($\times 10^{-3}$)
A	12	45	30/140/30
B	13	80	60/120/60
C	10	56	25/200/25

この重合体を熱ロールでシート化したのち、プレス成形して、一辺10cmの正方形の板とし、ダンベルカッターで切り抜いて測定試験片とした。

【0081】なお、物性の評価試験は、JIS K6301に準じて行った。結果を第1表に示す。

【００８２】実施例４～１０、比較例１～４は、第１表に示す配合処方に従い、１９０℃に温度調整されたラボ 30
プラストミルにエポキシ変性ブロック重合体単独、

(イ) エポキシ変性ブロック重合体ならびに(ロ)熱可塑性樹脂および／またはゴム質重合体、あるいはブロック重合体単独を添加し、80 r.p.m.で約10分間混合した。この混合物を排出し、熱ロールでシート化したのち、プレス成形して、一辺10cmの正方形の板とし、ダンベルカッターで切り抜いて測定の実験片とした。

【0083】なお、架橋剤を添加する場合には、(イ)成分および(ロ)成分が完全に溶解したのを確認したのち、添加した。架橋剤は、添加後80r.p.m.で混合を続

行し、ラボプラストミルに付属のトルクメーターで軸トルクを観察し、最大トルク値を示した時点から約3~5分混合を続行し、排出した。多くの場合、架橋剤添加から排出まで20分以内であった。

【0084】なお、物性の評価試験は、JIS K6301に準じて行った。結果を第1表に示す。

【0085】第1表中、実施例1～3は本発明のエポキシ変性ブロック重合体の製造例、実施例4～10は、本発明の熱可塑性重合体組成物の製造例であり、いずれも物性値が優れている。

【0086】これに対し、比較例1～3は、(イ)成分として未変性のブロック重合体を用いた組成物例であり、破断伸びが悪く、実用に適したものではない。

【0087】また、比較例4はスチレン-ブタジエン-スチレンブロック重合体を使用した例であり、力学的性質はほぼ同等であったが、熔融粘度が高く、加工性に劣るものであった。(以下余白)

表 1

[illegible]

15										
種類	(1)	(2)	(1)	(1)	(3)	(4)	(3)			
量	40	30	30	50	60	60	20			
<u>ゴム質重合体</u>										
種類			(5)	(5)						
量			40	45						
<u>架橋剤配合</u>										
樹脂加硫剤			1.0	1.0						
塩化スズニ水物			0.2	0.2						
t-PBO			0.8	0.5		0.8				
TAC			1.0							
BMI						1.0				

	<u>実施例</u>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
物性										
引張強度 (Kg/cm ²)	120	160	100	310	320	240	200	150	250	150
破断伸び (%)	1000	1000	1000	460	450	510	520	760	510	900
100%伸長時 永久伸び (%)	15	16	15	20	30	25	30	20	25	20
硬さ (JIS A)	76	70	64	95	100	89	93	90	93	82
80℃での 引張強度保持率 (%)	35	30	30	65	65	60	70	70	70	50

表 2

	<u>比較例</u>			
	1	2	3	4
<u>ブロック重合体</u>				
種類	A	A	B	
量	60	70	5	
<u>エポキシ変性重合体</u>				
種類			(6)	
量			60	
<u>熱可塑性樹脂</u>				
種類	(1)	(2)	(1)	(1)
量	40	30	50	40
<u>ゴム質重合体</u>				
種類			(5)	
量			45	
<u>架橋剤配合</u>				
樹脂加硫剤				
塩化スズニ水物				
t-PBO				
TAC				
BMI				

上記表1及び表2中の()の物質は以下を表わす。

【0088】

(1)リルサンAMNO (東レ、ナイロン12)

(2)東レPBT 1401-X06

(3)PIBIFLEX 46CM (Dutral社、ポリエステルエラストマー)

(4)グリラックスA-250 (大日本インキ製、エチレンプロピレン系ゴム)

(5) JSR EP57P (日本合成ゴム製、エチレンプロピレン系ゴム)

(6) シェル製、カリフレックス TR1101

	比較例			
	1	2	3	4
物性				
引張強度 (Kg/cm ²)	200	210	150	280
破断伸び (%)	45	40	40	420
100%伸長時				
永久伸び (%)	×	×	×	20
硬さ (JIS A)	90	100	86	95
80℃での				
引張強度保持率 (%)	10	10	10	65

上記表1及び表2中の塩化スズ二水物以外の各種架橋剤は以下を表わす。

【0089】

樹脂加硫剤 : アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂

t-PBO : ジ-*t*-ブチルパーオキサイド

TAC : トリアリールイソシアヌレート

BMI : ビスマレイミド

100%伸長時永久伸び (%) の×は測定不可を表わ

す。

【0090】

【発明の効果】本発明のエポキシ変性ブロック重合体は、オレフィン構造でありながら、ポリアミド、ポリエステルなどとの相溶性に極めて優れており、該ブロック重合体を用いたポリマーブレンドは、産業界から寄せられる様々な要求性能に幅広く対応することができる。

【0091】特に、このエポキシ変性ブロック重合体の熱可塑性エラストマーとしての性能を活用した本発明の熱可塑性重合体組成物は、従来にない組成物であり、その具体的用途として、自動車車両部品としては、内装表皮材、ラックアンドピニオンブーツ、ベローズ、バキュームコネクター、チューブ、サイドモール、ヘッドレスト、レギュレーター、アームレスト、シフトレバーブーツ、ウェザーストリップ、エアスポイラー、サスペンションブーツ、ベルトカバー、ホイールカバー、ノブ類、バンパー、サイトシールド、バンパーモールなど、工業部品としては、油圧ホース、エアチューブ、ゴムホース、アウトカバー、各種ガasket、コンテナ、O-リング、パッキング材など、また各種カラータイル、床材、家具、家電表皮材、電動防止材、スポーツ用品、特にグリップ表皮材などに使用できる。

【0092】

(以下余白)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.